

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-105151
(43)Date of publication of application : 15.05.1987

(51)Int.CI. G03G 5/05

(21)Application number : 60-244739 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 31.10.1985 (72)Inventor : OTSUKA SHIGENORI
RIN MAMORU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the stability of the repeating characteristic and durability of an electrophotographic sensitive body provided with a photosensitive layer contg. an org. photoconductor on a conductor base body by incorporating a specific antioxidant into the photosensitive layer thereof.

CONSTITUTION: The antioxidant expressed by the formula (where R1 and R2 denote an alkyl group) is incorporated into the photosensitive layer. The antioxidant used is hindered phenols contg. an alkylthio group-substd. triazine ring in the molecular and the amt. of said agent to be added is 0.1W20% by the total weight of the photosensitive layer. A trouble such as an increase of dark attenuation is resulted if the amt. is too large. The conductive base body to be used is exemplified by metallic drums and belts made of aluminum, copper, etc. or the laminate of the metallic foil thereof and vapor deposited material. The resulted electrophotographic sensitive body has the excellent stability of the electrostatic charge potential in the repetitive use and the extremely good durability.



⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-105151

⑤Int.Cl.⁴

G 03 G 5/05

識別記号

104

厅内整理番号

7381-2H

⑥公開 昭和62年(1987)5月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑦発明の名称 電子写真感光体

⑧特願 昭60-244739

⑨出願 昭60(1985)10月31日

⑩発明者 大塚 重徳 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑪発明者 臨 護 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑫出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑬代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

<従来の技術>

電子写真感光体の光導電性物質としては、従来セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質、あるいはポリビニルカルバゾールなどの有機光導電性物質が使用されている。

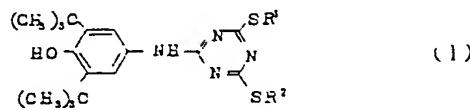
近年光導電体としての機能を分け、電荷発生物質と電荷移動媒体を組み合わせた機能分離型の感光体が考案され、より高感度な感光体が開発され、実用化されている。とくに有機材料を電荷移動媒体として使用したものは有機材料特有の可とう性、高導電性という利点をもち、またその製造においても皮膜形成が容易で経済性の点でも有利である等の利点を有しているため、多くの研究が行われ、既に一部実用化されている。

ところが複写物は通常、コロナ帯電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電等の工程を繰返し行うことによつて得られるが、感光体はその間安定な特性を示すことが要求される。しかしながら、機能分離型の感光体は、高導電

1 発明の名称 電子写真感光体

2 特許請求の範囲

(1) 導電性基体上に、有機光導電体を含む感光層を設けてなる電子写真感光体において該感光層に下記一式式(1)



(上記式中で、R¹およびR²はアルキル基を表わす)で表わされる酸化防止剤を含有させたことを特徴とする電子写真感光体。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は電子写真感光体に関する。さらに詳しくは、映写し特性、寿命のすぐれた有機光導電体を主とした感光層を有する電子写真感光体に関する。

性、高感度等優れた特性を有しているものの、特に電荷移動媒体に有機電荷移動材料を使用した場合、繰返し安定性、寿命の点で未だ十分満足のいく特性のものが得られていない。

すなわち繰返し使用を行うに従い、表面電位の低下、(帯電性の劣化)が起り、コピー品質では画像密度の低下(劣化)という現象をもたらし、使用に耐えられなくなつてしまふ。

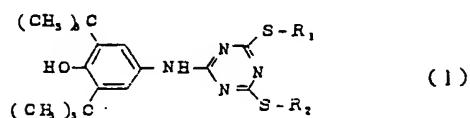
これら劣化或いは疲労の原因については明らかではなく、種々の要因が考えられている。

一般に、複写機の中で感光体が使用される場合、たえずコロナ放電の雰囲気にさらされており、コピー枚数を重ねるにしたがい、これらのガスの影響をうけ、劣化が進行する。そこでこれを防ぐため、コロナチャージャー付近のガスをよく置換すべく排気等の手段を擇じることが行われているが、完全に取り除くことは困難である。

特に負のコロナ放電あるいは交流のコロナ放電の場合放電によつてオゾン、NO₂などの活性

改善できることが判り本発明を完成するに至つた。

本発明の要旨は、導電性基体上に、有機導電体を含む感光層を設けてなる電子写真感光体において該感光層に下記一般式(1)



(上記式中で、R₁およびR₂はアルキル基を表わす。)で表わされる酸化防止剤を含有させたことを特徴とする電子写真感光体に存する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において有機導電体を含む感光層としては、機能を分離させて、電荷発生物質を含有する電荷発生物質と電荷移動剤を含有する電荷移動層を積層した樹脂型感光体、電荷発生物質を電荷移動剤、更に必要に応じて使用する粘着剤樹脂中に分散させた分散型感光体等が挙げられる。

なガスの発生が知られており、それらの影響が大きい。

従来、電子写真感光層の上記の様な劣化を防止する方法として、感光層中にトリアルキルフェノール誘導体やジラウリルチオプロピオネート等の各種酸化防止剤を添加することが提案されている(特公昭50-33857号、特公昭51-34736号、特開昭56-130759号、特開昭57-122444号)。

〈発明が解決しようとする問題点〉

このように、感光層に酸化防止剤を添加することによつて、感光層の劣化はある程度防止できるが、実用に供するには更に防止効果を向上させる必要がある。

〈問題点を解決するための手段〉

そこで、本発明者らは、この様の劣化に対して改良方法を鋭意検討した結果有機導電体を含む感光層の中に特定の酸化防止剤を添加含有させることで著しく劣化を抑えることができ、その結果、繰返し特性の安定性および耐久性を

これらの感光層は公知の方法により導電性基体上に形成され、必要に応じて導電性基体と感光層の間にポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、酸化アルミニウム等のバリアー層が設けられていてもよい。

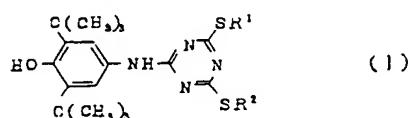
樹脂型感光体に使用される電荷発生物質としては、例えばセレン及びその合金、硫化カドミウムなどの無機光導電性物質或いはフタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ビスアゾ系顔料等の有機色素などが挙げられる。これらの電荷発生物質は例えば蒸着、スパッタリングなどによる均一な層、または微粒子をポリエチレン、フエノキシ、ポリビニルブチラール等のバインダー樹脂中に分散させてなる層などの形で約0.1μm～1μmの膜厚で形成される。

電荷移動層はバインダー樹脂、電荷移動剤を含むもので、電荷移動剤としては公知のものが使用できる。特にインドール、カルバゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オ

キサジアゾール、ピラゾール、ピラゾリン、チアジアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール等の複雑な化合物、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン、フルオレン、ペリレン、ビレン、フェニルガントラセン、スチリルアントラセン等の芳香族炭化水素及び上記の化合物にアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基等が置換した誘導体、また上記の化合物が置換した化合物、例えばロイコクリスタルバイオレット等のトリアリールアルカン、トリアリールアミン、1,2-ジアリールエナレン、カルコン誘導体、ヒドラジン誘導体、ヒドラゾン等の化合物、更に上記の化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体、例えばポリビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセン等の電荷移動剤が好適に使用できる。

電荷移動層に使用されるバインダー樹脂としては、ステレン、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物、

本発明において使用される酸化防止剤は、分子中にアルキルチオ基置換トリアジン塩を含むヒンダートフェノール類であり、下記一般式(1)で示される。



(上記式中で、R¹ および R² は、好ましくは C₁ ~ C₅ のアルキル基を表わす。)

その添加量は感光層全重量に対して 0.1% ~ 20%、好ましくは 1% ~ 10%、さらに好ましくは 2% ~ 10% の範囲が好適であり、添加量が少ないと効果がなく、一方多すぎると暗減量の増加など弊害を生じる。

更に本発明の感光層中には、成膜性、可とう性、機械的強度を向上させるために周知の可塑剤、残留電位の着色を抑制するための添加剤など、周知の添加剤を含有していてもよい。

本発明において使用される導電性基体として

の重合体および共重合体、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロースエステル、ケイ素樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル等の電荷移動剤と相溶性のある樹脂が使用される。

バインダー樹脂と電荷移動剤との混合比は、バインダー樹脂 100 重量部に対して電荷移動剤が 20 ~ 150 重量部、好ましくは 40 ~ 120 重量部で使用される。

分散型感光体としてはステレン、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、セルロースエステル、ケイ素樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル、硬化性アクリル樹脂等の接着剤樹脂中に、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ビスアゾ系顔料等の有機光導電性材料を分散したもの等が挙げられる。

は、公知の種々のものが挙げられる。例えばアルミニウム、銅等の金属ドラム、ベルト或いはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物があげられる。

更に金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、酸化スズなどの導電性物質を必要に応じて、バインダー樹脂と共に塗布して過電圧処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム板などが挙げられる。

＜発明の効果＞

かくして得られる本発明の電子写真感光体は、複数回使用時の宿電電位の安定性にすぐれ、従つて耐久性が極めて良好である。

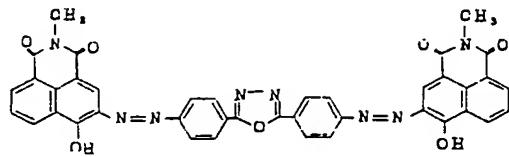
本発明の電子写真感光体は電子写真被写体の他、レーザー、ブラウン管(CRT)、LED 等を光源とするプリンタの感光体など電子写真の応用分野にも広く用いることができる。

＜実施例＞

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、

以下の実施例によつて限定されるものではない。
なお、実施例中「部」は「重量部」を示す。

実施例 1

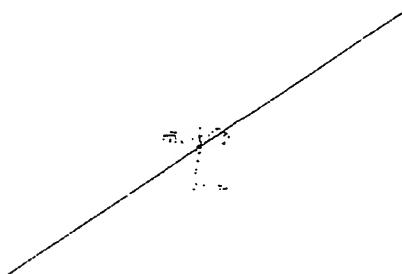


上記構造を有するビスアゾ化合物 1 部とポリエスチル（東洋紡社製、商標 バイロン 200）1 部をテトラヒドロフラン 90 部に加えサンドグラインダーで分散処理した後、アルミニウムを蒸着した厚さ 100 μm のポリエスチルフィルムのアルミ蒸着面に乾燥後の塗布量が 0.2 g / m² になる様に塗布し、電荷発生層を形成させた。

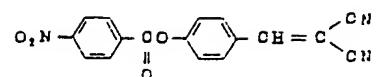
この様にして得られた電荷発生層上に N-メチルカルバゾール-3-アルテヒドジフェニルヒドラゾン 80 部とメタアクリル酸脂（三菱レーヨン社製ダイアナー BR-85）100 部、

型の箱の中に入れた。箱の中の空気をファンにより循環させながらコロナ電圧 -6 kV を印加した。その際箱の中のオゾン濃度は 6 ppm であつた。また、コロナイオンが直接感光体にふりそそがない様な配慮がとられた。

この様な放電雰囲気下に 14 時間放置した後、前記と同様にして感光体の特性を測定した。その結果を表-1 に示した。次に上記サンプルと同様にして電荷移動層に添加される「OST」の添加量を 0 部、2 部、4 部、12 部、16 部であるサンプルを作成し各々を 1B、1C、1D、1E、1F とした。各サンプルの特性を同様にして測定した。その結果を表-1 に示した。



下記構造を有するジシアノ化合物 4.5 部



および 2,4-ビス(2-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアリノ)-1,3,5-トリアジン (OST) 8 部をトルエン 900 部に溶解した溶液を乾燥膜厚 15 μm になる様に塗布して電荷移動層を形成した。この様にして得られた感光体サンプルを 1A とし感光体の特性を次の様にして測定した。

まず暗所で感光体へ流れ込むコロナ電流が -224 A となる条件においてコロナ放電を行ない一定の速度 (150 mm/sec) で感光体を通過させて帯電させ、その帯電圧を測定し、初期帯電圧 V₀ を求めた。次に 5 lux の照度の白色光で露光し感光体の表面電位が初期帯電圧より半減するため必要とする露光量 E_{1/2} として求めた。その結果を表-1 に示した。

次に前記感光体をコロナ放電器を有する金属

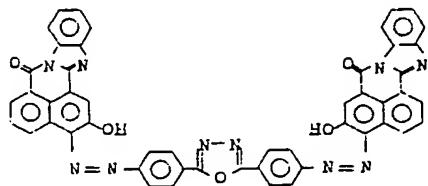
サンプル	「OST」 添加比 * %	初期特性			コロナ放電露光後	
		E _h (luxsec)	V ₀ (V)	V ₀ 低下率 (%)	E _h (luxsec)	
1A	4	-5.60	2.7	-5.40	3.5	2.7
1B	0	-5.50	2.7	-3.84	30.2	2.2
1C	1	-5.45	2.6	-4.66	14.5	2.4
1D	2	-5.50	2.8	-5.17	6.0	2.8
1E	6	-5.64	2.9	-5.41	4.0	2.6
1F	8	-5.53	2.7	-5.43	1.8	2.7

表-1

* 放光層全重積に対する割合

表1から明らかなように、感光層に酸化防止剤「OST」を含んでいないか、低濃度しか含んでいないサンプルについてはコロナ雰囲気下に放電後の帯電圧の著しい低下が見られた。

実施例2



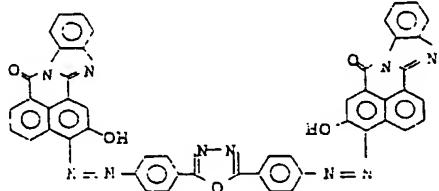
上記構造を有するビスアゾ化合物1部とポリビニルブチラール(株水化学社製エスレックBH-3)0.5部をペントキシン50部に加えサンドグラインダーで分散処理をした後、アルミニウムを蒸着した厚さ100μmのポリエスチルフィルムのアルミ蒸着面に乾燥後の塗布量が0.4g/m²になる様に塗布し、電荷発生層を形成させた。

この様にして得られた電荷発生層上に下記の

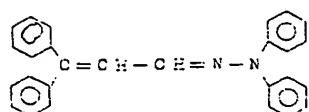
表2

サンプル	初期特性		コロナ雰囲気放電後の特性		
	V _o (V)	E _h (luxsec)	V _o (V)	V _o 低下率(%)	E _h (luxsec)
2A	-560	1.8	-530	3.4	1.7
2B (比較サンプル)	-565	1.8	-440	22.1	1.5

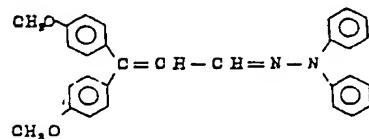
実施例3



上記構造を有するビスアゾ化合物1部と下記構造



構造を有するヒドrazン10部、ポリカーボネート樹脂(三菱化成工業製ノバレックス7030A)100部、前記酸化防止剤「OST」1部をジオキサン900部に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が15μmになる様に塗布して電荷移動層を形成し感光体サンプル2Aを作成した。



また、比較のため上記と同様にして「OST」を添加していないことを除いて、同じ組成の電荷移動層を有するサンプル2B(比較サンプル)を作成した。

これらのサンプルについて実施例1と同様に感光体特性を測定した。その結果を表2に示した。

を有するヒドrazン10部、メタクリル樹脂(三菱レーヨン社製BR-85)10部、ポリビニルブチラール2部および「OST」1部をテトラヒドロフラン90部に加えサンドグラインダーにて分散処理した後アルミニウムを蒸着した厚さ100μmのポリエスチルフィルムのアルミ蒸着面に乾燥後の膜厚が20μmとなる様塗布し、感光体3Aを作成した。また、比較のため上記と同様にして「OST」を添加していないことを除いて同じ組成の感光層を有するサンプル3B(比較サンプル)を作成した。

これらのサンプルについて実施例1と同様に感光体特性を測定した。その結果を表-3に示した。

表 - 3

が著るしく改良されていることがわかる。

サンプル	初期特性		コロナ放電後特性		
	V_o (V)	E_h (luxsec)	V_o (V)	V_o 低下率 (%)	E_h (luxsec)
3A	+780	1.7	+720	7.7	1.5
3B (比較サンプル)	+760	1.7	+600	21.1	1.3

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名

実施例4

実施例1において得られたサンプル1A及び1Cを市販の複写機を使用し、耐久性についてのテストを行つた。サンプル1Aにおいては40000枚コピー後も画質に変化なく、コントラストの高い画像が得られ、また表面電位は初期の-540Vに対して40000枚コピー後も-500Vと極めて安定していた。一方比較のためのサンプル1Cにおいては20000枚コピー後において画像濃度の低下が目立ち表面電位は初期の-550Vに対して-400Vと著るしく低下していた。この結果から本発明によつて耐久性

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和61年10月27日

特許庁長官殿



1 事件の表示 昭和60年特許願第244739号

2 発明の名称 電子写真感光体

3 補正をする者

出願人 (596) 三菱化成工業株式会社

4 代理人 T100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 三菱化成工業株式会社内
 (6806) 弁理士 長谷川 一
 (ほか1名)

5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第9頁下から第11頁上行目次の「 C_1 ～ C_5 のアルキル基」とあるを「 C_1 ～ C_{11} のアルキル基」と訂正する。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-004238

(43)Date of publication of application : 09.01.1988

(51)Int.CI.

G03G 5/05

(21)Application number : 61-146085

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1986

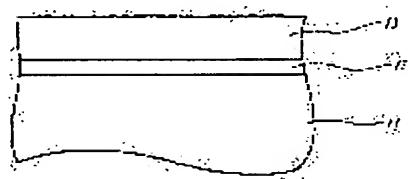
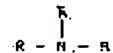
(72)Inventor : KATO MASAKAZU
NISHIOKA YOICHI
TO YOICHI
YABE AKIO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled body having a high response rate and a small residual potential and high sensitivity by incorporating a specific anti-deterioration agent to an electric charge transfer part of a functional separation type electrophotographic sensitive body.

CONSTITUTION: A trialkylamine shown by the formula, as an anti-deterioration agent, is incorporated in the electric charge transfer layer 13 of the functional separation type electrophotographic sensitive body which is mounted an electric charge generation layer 12 and the electric charge transfer layer 13 on a conductive substrate body 11. In the formula, R is alkyl group. The anti-deterioration agent is exemplified by triethylamine, tripropylamine, tri-n-butylamine, triisobutylamine and triisoamylamine. The electric charge transfer layer 13 is formed by coating an org. solvent solution of the electric charge transfer material, a binder polymer and trialkylamine on the electric charge generating layer 12 mounted on the conductive substrate body 1, followed by drying it. The used amount of the anti-deterioration agent contd. in said solution is 0.0001wt%, preferably 0.1W(0.1W2)wt%.



⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-4238

⑤Int.Cl.¹

G 03 G 5/05

識別記号

104

厅内整理番号

7381-2H

⑩公開 昭和63年(1988)1月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑪発明の名称 電子写真感光体及びその製造方法

⑪特 願 昭61-146085

⑪出 願 昭61(1986)6月24日

⑪発明者	加藤 雅一	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑪発明者	西岡 洋一	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑪発明者	塘 洋一	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑪発明者	矢邊 明男	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑪出願人	沖電気工業株式会社	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	
⑪代理人	弁理士 大垣 孝		

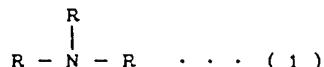
明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に、電荷発生を行う部分と電荷輸送を行う部分とを別々の材料に分担させて形成した機能分離型電子写真感光体において、電荷輸送部分に次の一般式、



(式中のRはアルキル基を示す。)で表されるトリアルキルアミンが劣化防止剤として添加されていることを特徴とする電子写真感光体。

(2) 劣化防止剤がトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリ-*n*-オブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリイソアミルアミンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 導電性支持体上に電荷発生を行う部分と電荷輸送を行う部分とを別々の材料に分担させて形成する機能分離型電子写真感光体を製造するに当たり、電荷輸送層を電荷輸送材料とバインダポリマーを有機溶媒に溶解した溶液中に次の一般式、



(式中のRはアルキル基を示す。)で表されるトリアルキルアミンを劣化防止剤として添加してコーティング溶液として用い、導電性支持体上或いは導電性支持体上の電荷発生層上に塗布、乾燥して形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

(4) 劣化防止剤をコーティング溶液に電荷輸送材料とバインダポリマーと溶媒との合計に対して0.0001重量%以上添加する特許請求の範囲第3項記載の電子写真感光体の製造方法。

(5) 劣化防止剤としてトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリ-*n*-オブチルアミン、トリイ

ソブチルアミン、トリイソアミルアミンを用いる特許請求の範囲第3項または第4項記載の電子写真感光体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真用感光体、特に感度、応答速度などの特性に優れた機能分離型電子写真感光体及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

電子写真感光体は、たとえば特開昭57-146255号公報に開示されているように数多くの文献に記載されており、よく知られている。この公報には、有機電子写真感光体の一般的構成が記載されており、感光体として

- (イ) 導電性支持体上に電荷発生物質と電荷輸送媒体から成る光導電層を設けるもの、
- (ロ) 導電性支持体上に電荷輸送層を設け、この層上に電荷発生層を積層した2層から成る光導電層を設けたもの、
- (ハ) 或いはこの逆に電荷発生層の上に電荷輸送

一方、前記特開昭57-146255号公報には、前記の電荷発生と電荷輸送を別々の層に分担させた2層構造の感光体の説明の内で、電荷輸送物質を不活性樹脂バインダの浴液中に溶解させた均一の浴液を支持体または電荷発生層上に塗布、所定の温度及び時間で乾燥し電荷輸送層を作成することが記載されている。そして電荷輸送層のバインダポリマとしてポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、エステル、ポリウレタン、ニボキシ、フェノール樹脂が例示されている。またこれらのバインダポリマと電荷輸送材料を塗布するために溶解する有機浴液の例としてベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、イソブロバノール、酢酸ニチル、メチルセロソルブ、四塩化炭素、クロ

層を積層した2層から成る光導電層を設けたものが開示されている。

一方、ディ・エム・パイ(D.M.Pai)及びジェイ・ヤナス(J.Yanus)による「ホトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photographic science and Engineering)」27[1], 14~19(1983)には、最近の傾向として電荷発生及び電荷輸送機能を導電性支持体上に積層した2層で実施する2層積層構造体が使用されることが記載されている。この電子写真用感光体は電荷発生を行う部分と電荷輸送を行う部分を別々の材料に分担させるものが一般的であり、これらの材料のうち電荷輸送を分担する部分は電荷輸送材料とバインダポリマとの混合物から成っていること、感光体の応答速度を早くするためにはキャリヤ移動度の速い材料を使うことと、バインダポリマに対する電荷輸送材料の割合を増加すること、またこのようにすれば残留電位が小さくなり、コントラスト電位が大きく取れることができることがこの文献において明らかにされている。

ロホルム、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが挙げられている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、電荷輸送材料は不安定なものが多く、特にこれを浴液に溶解した状態では、保存中に劣化が生じ、その後に塗布した感光体の応答特性の悪化、感度の低下、残留電位の増加などが生じることが多かった。特にバインダポリマ中にポリマ合成の際に用いられた触媒が存在する場合、または浴液が塩素系浴液の場合に生じやすかった。

この劣化は見かけ上コーティング浴液が茶色に着色することで現れことが多いという問題点があった。

従ってこの発明では、電荷輸送材料がバインダポリマと共に浴液に溶解した状態にあるコーティング浴液の劣化を防止し、このコーティング浴液を用いることにより、感度、応答速度などの特性の改善された電子写真感光体及びその製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は電荷輸送材料とバインダポリマを有機溶媒に溶解したコーティング溶液に特定の劣化防止剤を添加し、このコーティング溶液を用いて電荷輸送部分を形成することにより上記目的が達成されることを知見したことに基づくものである。

従って本発明は、導電性支持体上に電荷発生を行う部分と電荷輸送を行う部分とを別々の材料に分担させて形成した機能分離型電子写真感光体において、電荷輸送部分に次の一般式、



(式中のRは、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、イソアミル基などのアルキル基を示す)で表されるトリアルキルアミンが劣化防止剤として添加されていることを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

本発明の電子写真感光体は式(1)のトリアル

対し0.0001%以上好ましくは0.1～2%添加する。劣化防止剤が0.0001重量%より少なくなると添加する効果が得られず、一方、上限は使用する溶媒に対する溶解度で決まるもので通常2重量%より多くする必要はない。

また本発明の方法においては感光体の応答特性を良くする上でバインダポリマと電荷輸送材料の混合割合は重量比で4:1～1:1の範囲とするのが好ましい。

一般に、電荷輸送層の形成に用いるコーティング溶液に添加剤を加えると、作成した感光体の特性が悪化することが多かったが、本発明における防止剤はこのような悪影響を及ぼすことなく、添加により感光体の特性が飛躍的に向上する。

(作用)

この発明によれば、コーティング溶液中に劣化防止剤が添加されているので、この溶液が保存中に劣化することがない。

又、コーティング溶液中に劣化防止剤として添加してあるトリアルキルアミン等はコーティング

キルアミンが劣化防止剤として電荷輸送材料に含まれているため応答速度が速く、残留電位が小さく、高感度という優れた特性を有するものである。

本発明はまた上記電子写真感光体の製造方法に関するものであり、この方法は導電性支持体上に電荷発生を行う部分と電荷輸送を行う部分とを別々の材料に分担させて形成する機能分離型電子写真感光体を製造するに当り、電荷輸送層を電荷輸送材料とバインダポリマとを有機溶媒に溶解した溶液中に上記式(1)のトリアルキルアミンを劣化防止剤として添加してコーティング溶液として用い、導電性支持体上或いは導電性支持体上の電荷発生層上に塗布、乾燥して形成することを特徴とする。

本発明の方法に用いるコーティング溶液を形成するための電荷輸送材料、バインダポリマ及び有機溶媒は、従来用いられているものを用いることが出来、式(1)で表される劣化防止剤は電荷輸送材料とバインダポリマと溶媒との合計の重量に

後に通常行なわれる乾燥処理中に揮発し易いものである。

(実施例)

以下、この発明の電子写真感光体及びその製造方法の実施例につき説明する。

しかしながら、以下に述べるこの発明の実施例はこの発明の範囲内の好ましい指定の使用材料、数値的条件及び配置関係で説明してあるが、これらは単なる例示にすぎず、この発明はこれらの使用材料、数値的条件及び配置関係にのみ限定されるものでないことが明らかである。

実施例1

アルミニウム基材上に、インジウムフタロシアニン(特開昭59-44054号公報)の蒸着膜を0.2μm形成し、電荷発生層を形成した。

この電荷発生層上に、下記の組成の電荷輸送層形成用コーティング溶液1～9を用いて、15μmの電荷発生層をディップコーティング法で形成した。その後、これを乾燥させる目的のため、この実施例の場合60℃の温度で4時間の熱処理を行

なって、実施例の電子写真感光体1～9を得た。

これ等の感光体の断面構造を第1図に示す。

図面中11はアルミニウム基材、12はインジウムフタロシアニン蒸着層、厚さ0.2 μ m、13は電荷輸送層、厚さ15 μ mである。

コーティング溶液組成

コーティング溶液1

(イ) バインダポリマ：ポリエステル樹脂（バイロン200 東洋紡（株）製、商品名） 600 g

(ロ) 電荷輸送材料：1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアールデヒドヒドラゾン誘導体（特開昭60-146248号公報）（亜南香料産業（株）製） 300 g

コーティング溶液3

(イ) バインダポリマ、ポリカーボネート（レキサン141、エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名） 400 g

(ロ) 式(2)のヒドラゾン 400 g

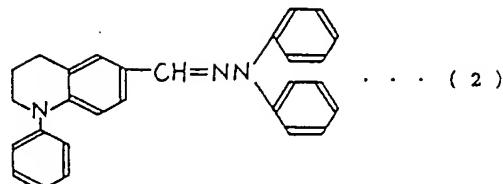
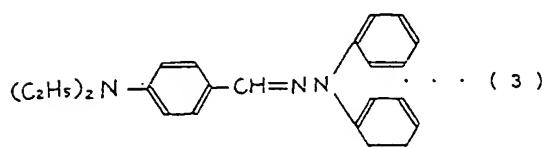
(ハ) クロロホルム 2000 ml

(ニ) トリエチルアミン 10 ml

コーティング溶液4

(イ) バイロン200 600 g

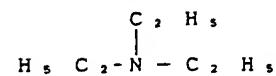
(ロ) 電荷輸送材料：p-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン（亜南香料産業（株）製）（特開昭60-146248号公報） 200 g



(ハ) 溶媒：クロロホルム（0.5%分解防止用ニチルアルコール含有）（特級、関東化学（株）製） 2000 ml

(ニ) 劣化防止剤：トリエチルアミン

（比重0.73）（東京化成（株）製） 10 ml



コーティング溶液2

(イ) バイロン200 600 g

(ロ) 式(2)のヒドラゾン 300 g

(ハ) ジオキサン 2500 ml
シクロヘキサン、特級（関東化学（株）製） 500 ml

(ニ) トリエチルアミン 15 ml

(ハ) トルエン、ELS（関東化学（株）製） 900 ml

メチルエチルケトン、ELS（関東化学（株）製） 300 ml

酢酸ブチル、ELS（関東化学（株）製） 600 ml

シクロヘキサン 300 ml

(ニ) トリエチルアミン 15 ml
(ホ) 塗料：シリコンオイル（KF69信越化学（株）製、商品名） 3 ml

コーティング溶液5

(イ) バイロン200 600 g

(ロ) 電荷輸送材料：1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ビラゾリジン（亜南香料産業（株）製） 300 g

用いた。第3図から曲線dの半減露光量で表した感度は、 $0.4 \mu J/cm^2$ であったが、曲線cは $0.9 \mu J/cm^2$ であり、劣化防止剤の存在する方が感度が高かった。

次の表1に実施例の感光体1～9と表2に比較例の劣化防止剤のないものを用いた感光体の特性を示す。これらの表の値はコーティング溶液を調合した後、透明ガラス容器に入れ、室内光下に一ヶ月間放置した後のものをコーティングした感光体のものである。

上記表1の感光体1～9のようにトリアルキルアミンを劣化防止剤として添加した感光体は、応答速度が著しく速くなり、感度も高くなる。さらに残留電位も小さい値となる。

この理由は電荷輸送層中の電荷輸送材料の劣化生成物によるトラップが減少し、電荷輸送が効率良く行われるためと考えられる。すなわち本発明の添加剤は電荷輸送材料及び溶媒の分解を抑制するために有効に働いている。

表2

感光体 No.	100Vに被覆する 時間 (sec)	感度、半減露光量 ($\mu J/cm^2$)		残留電位 (露光後 0.5sec後, V)
		1.8	0.9	
1.1	1.8	0.9	1.50	
1.2	1.5	0.9	1.30	
1.3	0.2	0.6	0.80	
1.4	1.2	0.9	1.80	
1.5	2.0	1.2	1.60	
1.6	1.8	0.9	1.50	
1.7	1.0	0.9	1.50	
1.8	1.8	0.9	1.50	
1.9	1.8	0.9	1.50	

表1

感光体 No.	100Vに減衰する 時間 (sec)	感度、半減露光量 ($\mu J/cm^2$)		残留電位 (露光後 0.5sec後, V)
		0.08	0.4	
1	0.08	0.4	50	
2	0.08	0.4	40	
3	0.08	0.4	60	
4	0.15	0.6	80	
5	0.10	0.5	60	
6	0.08	0.4	40	
7	0.10	0.5	60	
8	0.08	0.5	50	
9	0.12	0.6	40	

尚、上述した実施例を、アルミニウム基材上に電荷発生層と電荷輸送層とを順次に積層した構造の電子写真感光体とした例で説明した。しかし、この発明の電子写真感光体を第4図に示すようにアルミニウム基材上に電荷輸送層を設けこの電荷輸送層上に電荷発生層を設けた構造のものとしても良い。このような場合であれば、電荷発生層上に、電子写真感光体に耐刷性を持たせ、かつ、電荷輸送が可能なオーバーコート層14を設ける。このオーバーコート層14を、バインダポリマと、例えばトリニトロフルオレノンとを重量比で1:1に混合し、これらを例えばトリクレンに溶解させた溶液をコーティングすることによって形成することが出来る。又、このオーバーコート層の層厚を2～3μmとするのが好適である。

尚、このオーバーコート層のバインダポリマとしてはポリニステル、ポリカーボネート等を用いることが出来る。

(発明の効果)

以上説明してきたように、本発明の電子写真感

光体は、電荷輸送部分に一般式(1)で示すトリアルキルアミンを劣化防止剤として添加したことにより、感光体の応答特性と感度を飛躍的に改善することが出来る。

また従来は、電荷輸送材料のコーティング溶液を調合した後、コーティング溶液の劣化があり、長期にわたり、安定な品質の感光体を製造することは極めて困難であったが、本発明による劣化防止剤をコーティング溶液に加えることにより、優れた品質の感光体を長期にわたり安定に製造することができる。

さらに、トリアルキルアミンの多くは液体であり、コーティング溶媒と容易に混合させることができるので、コーティング溶液を容易に作成することが出来る。又、コーティングした後に行なわれる熱処理で完全乾燥させた電荷輸送層中には、このトリアルキルアミンが残留することはない。従って、このトリアルキルアミンはコーティング溶液中において電荷輸送材料の安定化に寄与し、完全乾燥後に電荷輸送材料が安定状態になり劣化

防止剤としてのトリアルキルアミンが不要になった時は残存しないという理想的な働きをする。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例及び比較例の感光体の断面図、

第2図は感光体1及び11の光減衰特性を示す曲線図、

第3図は感光体1及び11の光による放電特性を示す曲線図、

第4図はこの発明の感光体の、他の実施例を示す断面図である。

11…アルミニウム基材

12…インジウムフタロシアニン蒸着層

13…電荷輸送層

14…オーバーコート層。

特許出願人 沖電気工業株式会社

代理人 弁理士

大垣

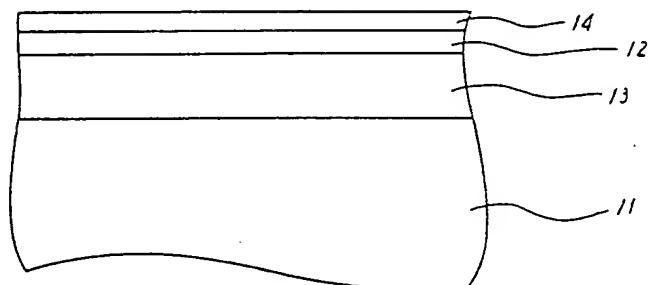
孝



11: アルミニウム基材

12: インジウムフタロシアニン蒸着層

13: 電荷輸送層



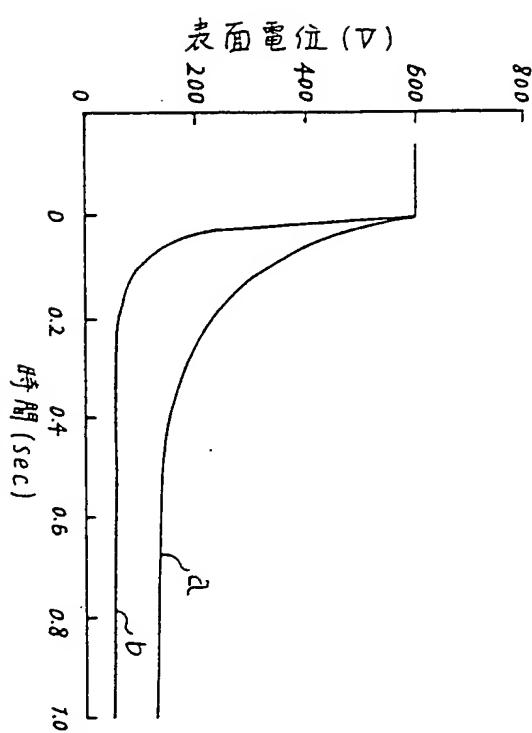
14: オーバーコート層

この発明の電子写真感光体の他の実施例を示す断面図

この発明の説明に供する電子写真感光体の断面図

第4図

第1図



この発明の実施例1の説明に供する光減衰特性曲線図

第2図

電位表面

電位 (V)

600

400

200

0

0

0.2

0.4

0.6

0.8

1.0

時 間 (sec)

露光エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)

この発明の実施例1の説明に供する放電特性曲線図

第3図

電位表面

電位 (V)

800

600

400

200

0

0

200

400

600

800

時 間 (sec)

露光エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)

この発明の実施例1の説明に供する放電特性曲線図